

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-202240

(43)Date of publication of application : 16.11.1984

(51)Int.CI.

C08K 5/52

C09K 3/28

(21)Application number : 58-078092

(71)Applicant : DAIHACHI KAGAKU KOGYOSHO:KK

(22)Date of filing : 02.05.1983

(72)Inventor : TANAKA YOSHINORI  
KIHARA TAKESHI

## (54) FLAME-RETARDANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled compsn. which is highly flame retardant and excellent in low volatility at a high temp., antistatic properties and resistance to heat and bleed, by blending a specified polyphosphate ester with a thermoplastic resin.

CONSTITUTION: One mol of phosphorus oxychloride, 0.48W0.875mol of a dihydric phenol of the formula HOAr<sub>1</sub>OH (wherein Ar<sub>1</sub> is an arom. residue) and 1.25W 2.10mol of a monohydric phenol of the formula Ar<sub>2</sub>OH (wherein Ar<sub>2</sub> is an arom. residue) are reacted together to obtain a polyphosphate ester which has an acid value of 15 or below, comprising a mixture of n-mers (where n is 1W15 and represents the number of phosphorus atoms per molecule) of polyphosphate esters containing not more than 40wt% component of n=1. 5W30wt% said ester is blended with a thermoplastic resin such as polyphenylene ether, polyester, polyamide, polycarbonate or polyolefin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

520571

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭59-202240

⑩ Int. Cl.<sup>s</sup>  
 C 08 K 5/52  
 C 09 K 3/28

識別記号  
 C A E  
 1 0 3

庁内整理番号  
 6681-4J  
 7229-4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月16日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 8 頁)

④ 難燃性熱可塑性樹脂組成物

② 特 願 昭58-78092  
 ② 出 願 昭58(1983)5月2日  
 ② 発明者 田中良典

羽曳野市古市2丁目2番13号

⑦ 発明者 木原剛

堺市南野田352の4番地

⑦ 出願人 株式会社大八化学工業所  
 東大阪市長堂3丁目54番地

⑦ 代理人 弁理士 水田一孝

明細書

1 発明の名称

難燃性熱可塑性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

1 オキシ塩化錫と  $\text{HOAr}_1\text{OH}$  で表わされる2価のフェノール類及び  $\text{Ar}_2\text{OH}$  で表わされる一価のフェノール類との反応によつて得られるポリ磷酸エステルにして該ポリ磷酸エステルの  $n$  肢体の  $n$  ( $n$  は 1 以上の整数で、分子中の錫原子の個数を表わす) が 1 ~ 15 の整数の混合物であり、  $n = 1$  の成分を 40 重量% 以下含有し、かつ酸価が 15 以下のポリ磷酸エステルを主成分として 5 ~ 30 重量% 含有してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物。

ここに  $\text{Ar}_1$ 、  $\text{Ar}_2$  は夫々同一又は相異なる芳香族基を示す。

2 ポリ磷酸エステルが直鎖状と枝わかれ状との構造式をもつた混合ポリ磷酸エステルである特許請求の範囲第1項記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

3 2 価のフェノール類がハイドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、これらの塩素化物、又はこれらの臭素化物の群から選ばれた化合物の一種以上であり、一価のフェノール類がフェノール、クレゾール、キシレノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール又はこれらの塩素化物又はこれらの臭素化物の群から選ばれた一種以上である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

4 热可塑性樹脂がポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリエチル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂又はポリオレフィン系樹脂である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は直鎖状及び枝わかれ状構造を持つたポリ磷酸エステルのロ肢体 ( $\text{ロ} = 1 \sim 15$ ) の混合された、酸価が 15 以下の特殊なポリ磷酸エス

テルを難燃剤として含有する難燃性熱可塑性樹脂組成物に因し、特に高度の難燃性と、高樹下において、低燃焼性、耐熱性、耐ブリード性、耐電性等との性質を兼ね備え、しかもその製造法が経済的に有利な難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とし、家庭用品から工業用品に至るまで、例えは機械機器部品、電気部品、電子部品、自動車部品、合成繊維などに多く使用されるものである。

従来難燃剤として使用されている有機磷酸化合物、例えばトリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、イソプロピルフェニルジフェニルホスフェート等はあるが、熱可塑性樹脂の耐熱性及び物性の低下、高溫条件下における有機磷酸化合物の揮発、しみ出し等の欠点があつた。

上記の欠点を解決する方法としてすでに分子量の大なる有機銅化合物が熱可塑性樹脂の難燃剤として注目されている。

これに關しては、例えば特公昭 51-19858 号、

II)の化合物はアリレンジオールとジアリールホスフォ(チオ)クロリデートを無溶媒或いは有機溶媒中で反応させることにより比較的容易に且つ高収率で得られる。

また(2)の化合物は有機溶媒中或いは無溶媒で所定モル数のアリレンジオールとアルキル又はアリールホスホリルジクロライドとを混合してエステル化を行ない、反応終了後、ジアルキル又はジアリールホスホリルクロライド或いはアルコール又はフェノールを加えて生成物の両端をエステル化することによつて比較的容易に且つ収率で得られるのである。

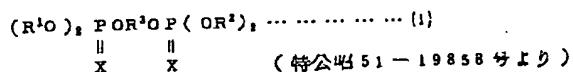
上記(1)及び(2)の化合物の製法の特徴は次の3点である。

(ii) 難燃性元素の姉妹としてジアリールホスホロ(チオ)クロリデート、アルキル又はアリールホスホリルジクロライド、ジアルキル又はジアリールホスホリルクロライドを使用している。

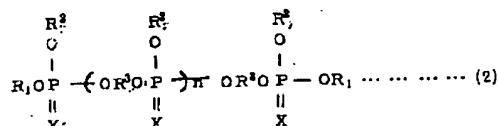
(iii) 反応して得られた生成物が直鎖状の化合物

特公昭 51-39271 号、特昭昭 49-2850 号、特昭昭 55-118957 号、特昭昭 57-207641 号、特昭昭 57-207642 号等の発明がある。

これらの発明に代表される化合物は直鎖状の  
ポリブロムエステルでその構造式の代表的なもの  
として、



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一又は異なる1価の芳香族基、R<sup>3</sup>は2価の芳香族基、Xは塩基又は硫酸を示す。)



(特公四 51-39271号より)

(式中  $R^1$ 、 $R^2$  は一価の芳香族基又は脂肪族基、 $R^3$  は二価の芳香族基、 $X$  は酸素又は硫黄、 $n$  は正数)

を薦めることができる。

である。

(iii) 末端が完全にエステル化されている。

上記(1)及び(2)化合物は難燃性元素の資源としてジアリールホスホロ(チオ)クロリデート、アルキル又はアリールホスホリルクロライド、ジアルキル又はジアリールホスホリルクロライド等を使用しているが、その製造法、收率の点からして高価であり、経済的に不利である。

一方、経済的に有利な難燃性元素源としてオキシ塩化燐<sup>燐</sup>がある。このオキシ塩化燐とハイドロキノンの如き2価フェノール類とを反応させると得られたポリ燐酸エステルは3次元構造となるため樹脂化して不溶不融のものとなり、實用に供し得ないのである。

本発明者等は熱可塑性樹脂に添加される難燃剤について、熱硬化性樹脂の難燃剤として既に特公昭54-32818号公報に記載のあるオキシ塩化物とHOAr<sub>1</sub>OHで表される二価フェノール類及びAr<sub>2</sub>OHで表わされる1価フェノール類との反応によって得られるポリ縮酸エステルのうち、

該ポリ<sup>カルボン</sup>酸エステルの $n$ 量体の $n$ （ $n$ は1以上の整数で、分子中の炭素原子の個数を表わす。）が1～15の整数の混合物であり、 $n=1$ の成分を40重量%以下含有し、かつ酸価が15以下のポリ<sup>カルボン</sup>酸エステルが熱可塑性樹脂に対して有効な難燃剤であることを見出し、本発明を完成するに至つたものである。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は上記ポリ<sup>カルボン</sup>酸エステルを主成分として5～30重量%含有してなるものである。

ここで $Ar_1$ 、 $Ar_2$ は夫々同一又は相異なる芳香族基である。

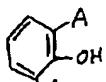
更にまた先頃の特公昭54-32818号発明は上記のようにして得られたポリ<sup>カルボン</sup>酸エステルの $n$ 量体が有する $n+2$ 個の全末端が一 $Ar_1OH$ 及び又は一 $Ar_2$ であることを必須要件としている。

即ち、末端が一 $Ar_1OH$ の場合は熱硬化性樹脂の反応型難燃剤として使用されるが、本発明では2価フェノールの残基一 $Ar_1OH$ は不要であり、むしろ同残基は熱可塑性樹脂の着色の原因とな

また1価のフェノール類としてはフェノール、クレゾール、キシレノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、これらの塩素化物又はこれらの臭素化物等であり、それらの1種以上が使用される。

本発明の熱可塑性樹脂としてはポリエニレンエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等である。

ポリエニレンエーテル樹脂とは、式



アルコキシ基

(式中、各Aは水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、またはハロアルコキシ基であり、各々の炭素数は1～4個である。)で示されるフェノール類を酸化カップリングして得られる直鎖体である。特に好ましいのはポリ(2,6-ジメチル-1,4-エニレン)エーテルである。

り好ましくない。又末端が一 $Ar_2$ の場合添加型難燃剤として使用されるが、本発明は次に説明するごとく末端に一部<sup>カルボン</sup>酸基(>P=OH)を残すことを特徴としている。

本発明の $n=1$ の成分が40重量%を超過すると耐熱性、高溫下での揮発性が悪くなり、本発明の目的を達成することができない。

また本発明に使用のポリ<sup>カルボン</sup>酸エステルの酸価が15を超過すると高溫における成形時、樹脂が劣化するし、酸価が1未満の場合は帯電防止性が低下する。

従つて特に帯電防止性を期待しない場合はポリ<sup>カルボン</sup>酸エステルの酸価は1未満でも良く、樹脂の難燃性付与には差支えない。

本発明における2価のフェノール類としてはハイドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールスルホン、これらの塩素化物又はこれらの臭素化物等であり、それらの1種以上が使用される。

ポリエニレンエーテル系樹脂とは上記ポリエニレンエーテル樹脂と他の樹脂、例えばポリスチレン、ステレン共重合体、ポリカーボネート、ポリスルホン、ナイロン、ポリオレフィン又はゴム質重合体等との配合物、又はポリエニレンエーテル樹脂の存在下で他のモノマー、例えばステレン、エチレン、プロピレン、ブタジエン等を重合させて得られるグラフト共重合体、またはポリスチレン、ステレン共重合体、ポリカーボネート、ナイロン、ポリオレフィンおよびゴム質重合体等の存在下で上記の式で示されるフェノール類を酸化カップリングして得られた共重合体等である。

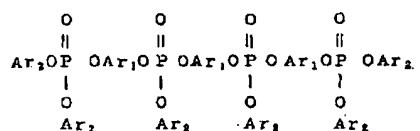
上記の配合物、グラフト共重合体又は共重合体等に於けるポリエニレンエーテル樹脂と他の樹脂との組合せの量並比は任意に行なうことが出来る。

またポリエステル系樹脂とはポリエチレンテレフタレートとその共重合体及びポリブチレンテレフタレートである。ポリエチレンテレフタレート

の共重合体とはテレフタル酸やエチレングリコールのほかにイソフタル酸、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール等を20~30%共重合したポリエチレングリコールを主体としたポリエステルである。

ポリアミド樹脂とは、ナイロン-6、ナイロン-6,6 である。更にポリスチレン系樹脂とは一般用 (G. P.) ポリスチレンと耐衝撃性 (HI = high impact) ポリスチレンとである。HI ポリスチレンは (G. E.) ポリスチレンに合成ゴム SBR、BR 等を 5~20% 配合したもので G. E. ポリスチレンのもうさを改良したものである。

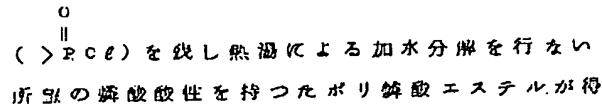
次に本発明に使用されるポリ縮酸エステルの構造式については、 $n=4$  の場合次式の 2 化合物が与えられる。 $n=4$ 、直鎖の場合、



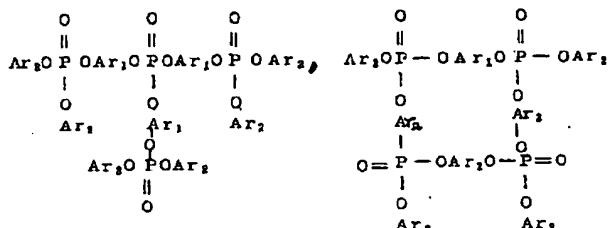
れていたが本発明者等の研究の結果、酸仙が 15  
以下好ましくは 1 ～ 7 で、磷酸基を存在せしめる  
ことによつて樹脂を劣化せしめないのみならず、  
むしろ樹脂に帶電防止性を与える効果があるこ  
とが判明したのである。苟りまでもなく樹脂の  
帶電防止性は特に電気機器のように高い精度を  
要求される機器の材料として重要な性質である。

次に本発明に使用されるポリ磷酸エステルは後記のポリリン酸エステルの製造法、その 1 ～その 6 に示すように例えばオキシ塩化塩酸 1 モルに対して 2 仙フエノール類 ( $\text{HOAr}_1\text{OH}$ ) を 0.48 ～ 0.875 モル反応せしめ、ついで 1.25 ～ 2.10 モルの 1 仙フエノール類 ( $\text{Ar}_2\text{OH}$ ) を反応せしめて得られるが、最終目的物のポリ磷酸エステルの酸価は 1 仙フエノール類の仕込み量によつて調整される。

即ち末端の一部にホスホロクロリデート基



### 四、枝わかれ構造の場合



{4 }

( 4 )

即ち、オキシ塩化鉄を使用した場合、 $\text{Na}^+$ のポリ硫酸エステルは直鎖状と枝わかれ状との構造式を持つた混合物である。

同様に  $\eta = 5$  以上のポリ縮酸エステルについても直鎖状と枝わかれ状との構造式を持つた混合物を与えるのである。

本発明の特徴の一つは本発明に使用のポリブ  
酸エステルの末端の一部が磷酸基

(><sup>POH</sup>)になつてゐることである。

従来から磷酸基は樹脂の劣化の原因と考えら

られる。

次に本発明に使用されるポリ磷酸エステルの製造法の例を示すが勿論本発明はこれらの製造例のみに限定されるものではない。

更に本発明は必要に応じて本発明に使用のボリ磷酸エステルのほかに他の添加剤例えば酸化防止剤、光安定剤、顔料、染料、可塑剤、その他の難燃剤、補強剤、光焼剤、増量剤等を添加することができる。

本発明に使用のポリ磷酸エステルの製造法。  
その1

攪拌棒、コンデンサー、滴下ロート及び過度  
計付フラスコにて

原料	オキシ塩化鉄	307g (2モル)
	フェノール	188g (2モル)
	ハイドロキノン	110g (1モル)
触媒 (AlCl <sub>3</sub> )		6g

を同時に仕込み窒素気流中 150°Cまで加熱して 2 時間反応させ、ついで滴下ロートよりクレゾール 210 g (1.94 モル) を滴下し、160 ~ 170°Cで

## 4時間反応させた。

反応混合物を熱湯で加水分解した後、触媒及びフェノール類の除去等の精製工程を経て 570 g のポリブ酸エステルを得た。この製品をポリブ酸エステル I とする。

ポリブ酸エステル I の品質：黄色液体、平均分子量 = 584、% P = 9.99、酸価 = 3.5、n = 1 のフェノールとクレゾールとの混合ホスフエートの含量は 31.5 % であつた。

## その 2

原料	オキシ塩化鉄	460g (3モル)
	ハイドロキノン	220g (2モル)
	フェノール	468g (4.95)
	触媒 $AlCl_3$	9g

参考例 1 と同様に反応を行なつて、730 g のポリブ酸エステルを得た。この製品をポリブ酸エステル II とする。

ポリブ酸エステル II の品質：黄色液体、平均分子量 = 781、% P = 10.9、酸価 = 4、n = 1 の

トリフェニルホスフエートの含量は 20.1 % であつた。

## その 3

原料	オキシ塩化鉄	460g (3モル)
	レゾルシン	110g (1モル)
	フェノール	649g (6.9モル)
	触媒 $AlCl_3$	9g

前記その 1 と同様の装置をつけたフラスコに所定のオキシ塩化鉄とレゾルシン及びフェノール 1 モルを同時に仕込み 150°C まで反応させ、次いで残部フェノール (6 モル) を反応させた。反応混合物を水洗後、高温真空下で  $\eta = 1$  のトリフェニルホスフエートを留去し、515 g のポリブ酸エステルを得た。この製品をポリブ酸エステル III とする。

回収トリフェニルホスフエートは 300g であつた。

ポリブ酸エステル III の品質：黄色液体、平均分子量 = 540、% P = 10.6、酸価 = 2.2。

$\eta = 1$  のトリフェニルホスフエートの含量は 8 % であつた。

## その 4

原料	オキシ塩化鉄	307g (2モル)
	テトラブロモビスフェノール A	544g (1モル)
	フェノール	188g (2モル)
	イソブロビルフェノール	268g (1.98)
	触媒	6g

参考例 1 と同様に反応を行なつた。975g のポリブ酸エステルが得られた。

この製品をポリブ酸エステル IV とする。

ポリブ酸エステル IV の品質：高粘稠な黄褐色液体。平均分子量 = 1016、% Br = 27.8、% P = 5.45、酸価 = 5.3。n = 1 のフェニルイソブロビルフェニルの混合ホスフエートの含量は 31 % であつた。

## その 5

原料	オキシ塩化鉄	307g (2モル)
	ビスフェノール A	228g (1モル)
	フェノール	188g (2モル)
	クレゾール	214g (1.98モル)
	触媒 $AlCl_3$	6g

その 1 と同様の反応を行ない、631g のポリブ酸エステルを得た。

この製品をポリブ酸エステル V とする。

ポリブ酸エステル V の品質：黄色液体、平均分子量 = 706、% P = 8.4、酸価 = 3.8。n = 1 のフェノール、クレゾールの混合ホスフエートは 25 % であつた。

## その 6

原料	オキシ塩化鉄	307g (2モル)
	ハイドロキノン	110g (1モル)
	フェノール	188g (2モル)
	トリブロモフェノール	662g (2モル)
	触媒 $AlCl_3$	6g

その 1 と同様に反応を行つて 994g のポリブ酸エステルを得た。

この製品をポリブ酸エステル VI とする。

ポリブ酸エステル VI の品質：黄褐色固溶体、平均分子量 = 1015、% P = 3.98、% Br = 44.4、酸価 4.8、n = 1 のフェノールとトリブロモフェ

ノールとの混合ホスフエートの含量は 23 % であつた。

上記ポリ磷酸エステル I と同Ⅲとの示差熱天秤による加熱減量を測定した結果を第 1 図に示した。この場合の温度上昇速度は 10°C/分であつた。

第 1 図中 (1) はポリ磷酸エステル (1)、(2) はトリエニルホスフエート、(3) はポリ磷酸エステル Ⅲ の加熱減量劣化曲線である。

次に上記ポリ磷酸エステル I ~ Ⅲ を使用した本発明の熱可塑性樹脂の難燃化の実施例を示すが本発明は実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例 1

##### 使用原料

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル	60 部
ゴム変性 HI ポリスチレン	40 部
トリインデシルホスフアイト	0.5 部
酸化亜鉛	0.3 部
難燃剤 ポリ磷酸エステル I	1.2 部

第 1 表 ポリエニレン系樹脂のテスト結果

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
難燃性	14 秒	12 秒	13 秒	20 秒
熱変形温度	115 °C	114 °C	113 °C	104 °C
表面の状態	ブリードなし	ブリードなし	ブリードなし	ブリードなし
帯電防止性	○	○	○	×

ここに

難燃性：UL-94 の試験法に準じた。各々 5

個の試験片に接炎した後のフレーミング (flaming) 時間の平均値を示す。

熱変形温度：JIS K 6714 に準じた。

表面の状態：成形品のブリードの有無を観察する。

帯電防止性：たばこ試験法に準じた。

○ — 帯電防止性良好

△ — 帯電防止性やや良

× — 帯電防止性良くない。

である。

※ 一部は重量部以下同様

上記使用原料をミキサーで混合し、300°C にセットされた射出成型機にて試験片を成形した。

#### 実施例 2

難燃剤としてポリ磷酸エステル II を 15 部使用したほか実施例 1 と同一成分、同一重量部を使用して同様に試験片を成形した。

#### 実施例 3

難燃剤としてポリ磷酸エステル Ⅲ を 15 部使つたほか実施例 1 と同一成分、同一重量部を使用して同様に試験片を成形した。

#### 比較例 1

比較の目的で難燃剤としてトリエニルホスフエート(酸価 0.05)を 15 部使用したほか実施例 1 と同一成分、同一重量部を使用して同様に成形した。

第 1 表にテスト結果を示す。

#### 実施例 4

##### 使用原料

ポリエチレンテレタレート(融点 254°C)	100 部
難燃剤ポリ磷酸エステル I	1.8 部
安定剤、トリメチルホスフエート	0.3 部

上記使用原料をミキサーで混合し、常法により紡糸した。(紡糸温度：280 ~ 310°C) 得られた繊維にニードルパンチングを施して燃料状物を作つた。

#### 実施例 5

難燃剤としてポリ磷酸エステル II を 15 部使用したほか実施例 4 と同一成分、同一重量部を使用して同様に紡糸した。次に得られた繊維にニードルパンチングを施して燃料状物を作つた。

#### 実施例 6

難燃剤としてポリ磷酸エステル Ⅲ を 15 部使用したほか実施例 4 と同一成分、同一重量部を使用して同様に紡糸した。

次に得られた繊維にニードルパンチングを施してフェルト状物を作つた。

## 比較例 2

難燃剤としてトリフエニルホスフエートを18部使用したほか実施例4と同一成分、同一重量部を使用して同様に紡糸した。次に同様フェルト状物を得た。紡糸時のトリフエニルホスフエートの飛散が認められた。

## 比較例 3

難燃剤としてテトラブロモビスフェノールAを18部使用したほかは比較例2と同様にした。第2表に実施例4～6、比較例2及び比較例3のテスト結果を示す。

第2表 ポリエスチル繊維のテスト結果

	実施例4	実施例5	実施例6	比較例2	比較例3
難燃性	25.0	25.5	25.6	23.5	25.0
耐候性	○	○	○	○	×
表面の状態	ブリードなし	ブリードなし	ブリードなし	ブリードあり	ブリードあり
帯電防止性	○	○	○	△	△

ポリ磷酸エスチルⅣ  
実施例7と同様射出成型機にて試験片を成形した。

## 比較例 4

## 使用原料

ナイロン6粉末 100部  
トリフエニルホスフエート 20部

実施例7と同様射出成型機にて試験片を成形した。

第3表に実施例7～9及び比較例4のテスト結果を示す。

第3表 ナイロンのテスト結果

	実施例7	実施例8	実施例9	比較例4
難燃性	Y—I合格	Y—I合格	Y—I合格	Y—I合格
表面の状態	ブリードなし	ブリードなし	ブリードなし	ブリードあり
帯電防止性	○	○	○	△
金型のやけ	○	○	○	×

ここに

難燃性：UL-94のテストに準じた。

ここに

難燃性：酸素指数 JIS D 1201

耐候性：フェードメーター 200時間照射後の布の黄変の度合で評価した。

- 残んど黄変しない
- △ わずかに黄変する
- × 黄変～褐色

である。

## 実施例 7

## 使用原料

ナイロン6の粉末 100部  
ポリ磷酸エスチルⅣ 20部  
上記使用原料をミキサーで混合し、270°Cにセットされた射出成型機にて試験片を成形した。

## 実施例 8

難燃剤としてポリ磷酸エスチルⅣ 20部を使用したほか実施例7と同様に試験片を成形した。

## 実施例 9

使用原料  
ナイロン66の粉末 100部

金型のやけ：難燃剤が成形中に融解樹脂の表面に漫出し、漫出した難燃剤が高溫の金型上で分解して焦げる現象を「金型のやけ」という。この様な場合、金型を洗浄するためにしばしば作業を停止する必要がある。

- 金型のやけなし
- ×— 金型のやけあり

である。

## 実施例 10

## 使用原料

GPポリスチレン 100部  
デカブロモジフェニルエーテル 15部  
三酸化アンチモン 5部  
ポリ磷酸エスチルⅠ 5部

上記原料をミキサーで混合し、180°Cに加熱し射出成型機で試験片を成形した。

## 実施例 11

難燃剤としてポリ磷酸エスチルⅠの代りにポリ磷酸エスチルⅢを5部使用したほかは実施例10と同一成分、同一重量部を使用して同様に試験片を成形した。

## 比較例 5

## 使用原料

GP ポリスチレン	100 部
デカブロモジフェニルエーテル	15 部
トリフェニルホスフエート	5 部
三酸化アンチモン	5 部

実施例10と同様に試験片を作成した。

テスト結果を第4表に示した。

第4表 ポリスチレンのテスト結果

	実施例 10	実施例 11	比較例 5
	V-I 合格	V-I 合格	V-I 合格
難燃性			
表面の状態	ブリードなし	ブリードなし	ブリード少しあり
荷電防止性	○	○	×
金型やけ	○	○	○

第1図及び第1、第2、第3、第4表に示したごとく、本発明に使用のポリ磷酸エスチルは熱可塑性樹脂に難燃性を付与するばかりでなく、従来の難燃剤に比較して揮発性、耐熱性、耐候性、移行性、荷電防止性、金型のやけ等に於てすぐれた難燃剤であることがわかる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は示差熱天秤によるポリ磷酸エスチル(1)、同例及びトリフェニルホスフエートの加熱減量(%)と温度(°C)との関係を示す図である。

1. ポリ磷酸エスチルⅠの温度による加熱減量曲線
2. トリフェニルホスフエートの温度による加熱減量曲線
3. ポリ磷酸エスチルⅢの温度による加熱減量曲線。

特許出願人 株式会社大八化学工業所

代理人 弁理士水田一孝



第1図

